(JAPIO) -1-

- 87-120477 AN

- FILM FORMING DEVICE TI

- (2000100) CANON INC

- DEN, TORU; SUGATA, MASAO; KURIHARA, NORIKO; SUGATA, PAIN

HIROYUKI; ANDO, KENJI; KAMIYA, OSAMU

J62120477, JP 62-120477 - 87.06.01 PN

85JP-257845, 60-257845 - 85.11.19 AΡ

SECT. C, SECTION NO. 456; VOL. 11, NO. 349, - 87.11.14 SO PG. 70.

- C23C-016/50 IC

- 12.6 (METALS--Surface Treatment) JC

FKW - R004 (PLASMA)

- PURPOSE: To control the region and form of plasma and to obtain a good film forming condition by impressing a voltage to a nozzle disposed in a film forming gas flow passage and forming an electric field between the nozzle and a plasma generator by the microwaves on the upper stream side thereof. CONSTITUTION: This film forming device is constituted by connecting a plasma chamber 4 disposed with the plasma generator 2 provided with a cavity resonator 6 having a waveguide 8 and microwave introducing window 7 and having an opening 9 and a film forming chamber 5 disposed with a substrate 12 by the nozzle 1 of a reducing and expanding type. A non-film forming gas is supplied into the cavity resonator 6 of the

> above-mentioned device and at the same time the microwaves are introduced therein to generate the plasma which is delivered from the opening 9. The plasma is supplied together with the film forming gas from a supply ring 10 via the nozzle 1 into the film forming chamber 5. The voltage is at the same time impressed from a power source 3 to the above-mentioned nozzle 1 to form the electric field between the plasma generator 2 on the upper stream side thereof and the nozzle 1. The plasma is thereby effectively converged and the good film formation is executed.

118/723

JUN 1987

1110

SCIENTIFIC LIBRARY TRANSLATION DIVISION

See affected translation

87-189858/27 M13 CANO 19.11.85 CANON KK: *J6 2120-477-A  ( 19.11.85-JP-257845 (01.06.87) C23c-16/50 Chemical vapour deposition appts with reaction gas accelerating nazzle-and-bare between plasma and film deposition chamber  C87-079356	
Norzie, having a reduced and expanded bore, is between the plasma chamber and the film deposition chamber. The plasma originates in the plasma chamber, and is drawn out towards the nozzie interpret port by the electric field formed in the space between the plasma priginator and the nozzie. The nozzie is applied to the electrical potential of alternative current or direct current.  USE - By this invention, the originated plasma domain and its hape are controlled arbitrary by the impressed potential, so the introduced reaction gas is uniformly and efficiently contacted to the clasma, resulting in superior quality deposition. (5pp Dwg.No.0/3)	

© 1987 DERWENT PUBLICATIONS LTD.

128, Theobalds Road, London WC1X 8RP, England
US Office: Derwent Inc. Suite 500, 6845 Elm St. McLean, VA 22101

Unauthorised copying of this abstract not permitted.

⑨ 日本国特許庁(JP)

① 特許出现公開

⊕ 公 開 特 許 公 報 (A) 昭62 - 120477

MInt Cl.

. . .

證別記号

庁内整理番号

**④公開** 昭和62年(1987)6月1日

C 23 C 16/50

6554-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

#### 49発明の名称 成膜装置

图 昭60-257845 创符

图 昭60(1985)11月19日 ⊕出

洒 砂発 明 者 正 夫 菅 田 砂発 明 者 紀 子 砂発 明 者 栗 原 裕 之 菅 田 ②発 明 者 滋 二 安藤 砂発 明 者 攻 砂発 明 者 神 谷 キャノン株式会社 の出 頭 人 弁理士 登田 善雄 砂代 理 人

東京都太田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

#### 1. 発明の名称

成股公司

### 2、特許請求の英四

1) 佐路に設けられた電圧印加可能なノズルのと 旋倒に、ノズルとの間に進場を形成する。 マイク 口彼によるプラズマ発生装置を有することを非点 とする成別祭訓。

### 2 . 発明の詳細な説明

### 【建定上の利用分野】

本発明は、マイクロ放放電によるプラズマを科 用した成敗共立に関するもので、更に詳しくは、 プラズマ及び皮製ガスの科用効果の同とに関す

### 【従来の技術】

従来、マイクロ放放電によるプラママを利用し た皮膜装置としては、空間共振器を利用したプラ マに接触させて混体上に皮膜を行うようにしたも のが切られている。

### [発明が解決しようとする問題点]

しかしながら、心母石による送り出しては、这 り出されるプラズマၡ技をト分コントロールしに くく、仮収ガスの接触にもひらを生じやすい問題 がある。また、引き出されるプラズマの形否、例 えばイオンやテジカルの温度、複類不を削みする ことも困難で、埃段ガスの種類に応じたプラズマ のコントロールも困然である.

## [周辺近を解決するための下段]

上記問題点を解決するために本発明においてユ じられた手段を、水を閉の一工場例に対応する引 1 図で設明すると、投稿に設けられた電圧四加可 花なノズル1の上段側に ノ てル1との間に正場 を形成する。マイクロ故によるブラズマ発生設置 2を作する医院共介とすることである。

11410362-120477 (2)

が何へと引き出される。そして ノズルという母 又された万円に向ってプライマが引き出されるの。 ではその引き出し有益を持めてお替にコントコー ルナることができる。果って、生尽ってのごうで プとの接触も関リウエく 均 できなのない段標 が可能となる。

**りる。また、プラズマ発生装置2とノズル1の川** て故理を生じさせることによって、プラズマの形 王を保すこともできる。

#### [実施例]

刃1回に示されるように、プラズマ宝4と成規 ころがノズル1を介して迅通されている。

プラズマ宝し内には、ノズルしの近入口しゅと :向する位置に、プラズマ発生装置でが設けられ いる。本実施例におけるプラズマ発生装置 2

一方、ノズル1に印加する花用を、正算3を任 文として正又はA電圧としたり、 電気3を交換と して正・贝文丘に田加できるようにすることに よって、プラズマの形圧を削削することが可能で 。 は、マイクロ放放電によってプラズマ化されるが

は、近限ガスを供給するための供給員10が位置 ている。供給屋10は、多数の小孔を有する屋状 パイプで、広殿ガスを、空洞共振為ちから引き されたプラズマに向って供給するものである。 こでは収がスとは、店性化されることによって 恐怖を生じるガスのことで、例えばジッランガ をである.

ノズル1は、その旅入口laをブラズマ五4円に ロさせ、佐出口16を成脱宝5内に閉口させて円 4.5を建立させている。このノズルしには花 3が侵続されていて、ノズルしとプラズマ兄生 **立2間に進場を形成できるようになっている。** ヒーノズルトのプラズマ発生選4英びに遅級主 への取付部分には、おり絶疑な目が存在しており 地気の地段が図られている。カープラママ帝 及び生製宝をはな々アースされているものであ 「両」図示される電類3は、前段で、その正正 をノズルしへ田加できるようになっているが。

ン(間に形成された電視によって、ノマルト - は、電子サイクロトロン尺配(ECR) を使ってブラ てっと比較するで肝圧振器もを作するものとなっ ている。この下科尺振器をは、プラズマを効形段 「じほっきるよう、ECR ☆非を購するのであるこ 2 2 N 1 6 6 4 .

> - 三月月五二6の水壁間には、外えは石炭下のマ 12日版の画画を非常するお料で形成されたマイ プロ級母人だりを介して引放貿易が接続されてい る。また、空間共振器を内には、非成股ガスが供 始されるようになっている。ここで非皮肤ガスと スであって、それ目分のみでは成蹊院を生じない ガスをいう。具体的には、例えばり、Nz、Ar尓の ガスである.

> 空間状態なる内に非成敗ガスを供給すると共 に、マイクロ数項入窓でを介してマイクロ数を引 入すると、空間共量な6内にプラズマが形成さ れ、これが前面の隣ロ9から引き出されることに

- 空間共塩な6の間ロ9とノズル1の佐入口 ta間

- プラズマ発生装置2で形成されたプラズマは、 上記ノズル1とプラズマ発生装置2間の電荷に よって益形的にノズルし方向へと引き出され、こ れに供給場10から皮限ガスが供給される。そし て、ULSSされた収録がスは、ブラズマと接触して 活性化されると共に、ノズル1を介して近股空5 内へと関心されることになる。

- ノズルもとしては、平行ノズルや先期ノズルで もよいが、 引 2 以に拡火して示してあるように、 昭小は大ノズルであることが行ましい。この 155小 弘大ノズルとは、 佐人口 laから徐々に関口面様が 致られてのど器 lcとなり、再び間口面はが拡大し て促出りはとなっているものをいう。

- 麻小鬼火ノズルは、ブラズマ安4の圧力Poと攻 製室5の圧力Pの圧力比2/2。と、のと路1cの間口 通信がと提出口はの脚の通信 A との比A/A・とを判 西することによって 活性化されて順出する疾収 ガスの投れを高速化せきる。もして、ブラズマ金

11M0162-120477(3)

がはれとなり、 通数カスは延速折出される。 よ た、 L尼圧力比が整界化力比以下であれば、 病小 拡大ノズルの出口に遅は組合ととなり 迂放りょ 乗組は進にて新出させることができる。

/ここで、彼れの迷腹をロ、その点における消遣 と」、次れの比別比をアとし、次れを圧縮性の一 改元役で断然緊張すると仮定すれば、災れの対連 マッハ双Mは、ブラズマ致4の圧力Poとは収分5 力比以下の場合、Mは1以上となる。

$$M = \frac{u}{a} = \left[ \left( \frac{\rho_{\bullet}}{P} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right] \frac{2}{\gamma - 1} \cdots (1)$$

尚、音波はは扇所間提をT、気体定数をRとする と、改立で求めることができる。

また、流出口lbの閉口値積A及びのどはlcの閉口 面積がとマッパ数Mには次の関係がある。

ノズル1として飯小拡大ノズルを用いる場合。 京2図(a) に示されるように、旋出口1b位置で内 周面が中心軸に対してほぼ平行になっていること が好ましい。これは、吸出される皮膜ガスの次れ 方向が、旋出口lb内周面の方向によって多数を受 けるので、できるだけ平行故にさせやすくするた カである。しかし、引2Q(も) に示されるよう に、のど然leから促出口1bへ至る内間面の中心軸 に対する所援なを、7°以下計ましくは5°以下 とすれば、別な現象を生じにくく、明治する仮則 ガスの使れはほぼ均…に近付されるので、この円 白はことさら上記のように平行にしなっこちょ い。平行器の形成を省断することにより、18小欲 大ノズルの作型が容易となる。また、現小拡大ノ ズルを引2図(c) に示されるような近形のものと すれば、スリット状に皮殻ガスを喰出させること

ここで、前記別無現象とは缩小拡大ノズルの内 The second secon

$$\frac{A}{47} \cdot \frac{1}{M} \left[ \frac{2}{2 \cdot 1} \left( 1 \cdot \frac{\sqrt{-1}}{2} M_{\odot} \right) \right] \frac{1}{2} \dots (2)$$

ダって、マラステゼ4の1LカP1と皮膜室5の比力 Pの11, カルア/ア,によって(1) パからにまるテッハ ながに応じて切り値は比4/4 を定めたり、4/4 に - よって(2) 水から定まるMK応じてP/P。を再禁す ることによって、仏大昭小ノズルから明出する仮 似ガスを選正脳変促として順出させることができ の圧力Pとから次式で定まり、特にP/P。が能界圧 · る。このときの近れの速度はは、次の(3) 式に よって水めることができる。

$$M = \frac{u}{a} = \left[ \left( \frac{p_s}{r} \right)^{\frac{\gamma-1}{r}} - 1 \right] = \frac{2}{\gamma - 1} \cdots (1) \qquad u = M \sqrt{\gamma R T} \left( 1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2 \right)^{\frac{1}{2}} \cdots (3)$$

上述のような組合法の適正脳を進として依頼が スを一定方向へ明心させると、成四ガスは明出直 後の緊旋瞬面をほぼ以ちながら直進し、ピーム化 される。これによって近辺ガスは、最小限の拡散 では2035円の空間中を、近段35の壁面との下 球のない空間的に独立状態で、かつ組合弦で噴出 されることになる.

が不均 になる現象をいい、明出版が高速になる ほど生じやすい。雨透の狗腹のは、この別な現象 坊正のために、宿小駅大ノズルの内面化とげ路度 が劣るものほど小さくすることが好ましい。婚小 此大ノズルの内面は、 JIS B 0601に足められる. 安価化上げ精視を長わす連 三伯形マークで三つ以 と、位置には四つ以上が計工しい。特に、現小仏 火ノズルの名火絲における別葉現象が、 その後の 虚認がさの後れに大きく答葉するので、 上記化 と げ指摘を、この個人はを重点にして定めることに よって、前小鬼犬ノズルの作製を容易にできる。 また。やはり別な現象の発生物生のため、のど部 loは南らかな南側面とし、新面は変化水における 東京なが∞となっないようにする必要がある。

- 明小な人ノズルの日間としては、例えばは、ス テンレススチールもの他の企足の他、アクリル別 脂、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリスチレ ン、オリプロピレン下の台送財而、セラミック村 おこださ ドネテー 近く用いることができる。

用空茶料におけるカス放出門 「医して行えばよい。また、「梅小杯火ノズル の内面に、指性疾媒ガスの作者・反応を生じにく 小井村をイッキ父はコートすることもできる。从 よ99 としては、ポリフッ化エチレンのコートすを まげることができる。

超小拡大ノズル1の長さは、 装置の大きさ等に こって任意に定めることができる。ところで、塩 、拡大ノズル1を役当するときに、 キャリアガス 、び風散程子は、保みする熱エネルギーが迅動エ ルギーに変換される。 そして、 特に超音温で明 される場合、結エネルギーは近しく小さくなっ 適力用状態とすることもできる。 このような低 **坎思を料用して、胚性化した実験ガスのエネル** - を以尾化して吼山させることも可能である。 設室を内には、ノズル1の流出口16と相対向す 位丑に圧体12が設けられている。従って、ノズ 1 から唯出する活性化した皮胶ガスはこの近体 に衝突し、猛体12上に成設される。また、仮限 5は、例えば真空ポンプテで抹気されており。

セノズル内に佐服ガスを供給する場合。 次れを さないよう、供給位置はのど思いと流入口 ta MI 世辺勿域とすることが好ましい。

### 延興の効果」

K発明によれば、プラズマ発生装置から引き出 へるプラズマの介法並びにその形態をNU VI でき うで、皮殻に直した状態のプラステに当った坂 テスを接触させることができ、良行な生態状態 すられるものである。

図面の関項な返明

- 31回は水発明の一定施州を示す設明図、示2 a) ~(c) はる / 昭小虹大ノズルの形状例を示 3. 553 Od (a). (b)はおり始のプラズッ発生や : 示十回である。
  - : ノズル、14: 佐入口、18: 佐出口、
  - c:のど思、2:プラズマ苑生装置。
  - :波袋、4:ブラズマ宝、5:成般宝
  - :空树片湿湿、 7 : サイクロ数 4 人で . , , , 5

公村カスや区でカスでは近にほ出される。

ところで、ノズル1を脳小蛇大ノズルとし、ブ ラズマ省4の圧力P.とほ股市5の圧力Pの圧力比 P/P.と. のど無にの関ロ面はA・と 促出口 15の叫口 近位との比A/A との図仏を直立に召覧すれば、/ ズルしから唯出される庇設ガスはピームとなって 塩体12へ前次する。従って、坂岡宝5内への坂阪 ガスの危险を助止しやすく、 坂段宝 5 内面への設 什なによる仮設ガスの無駄を別止できる。

プラズマ発生装置2としては、 邓3図(a) に示 されるように、写故管8にマイクロ被導入之7を 介してスロットアンテナ13を設け、このスロット アンテナ13をプラズマ至4内に欠出させたものと してもよい。また、(b) に示されるように、上記 スロットアンテナ13に代えてホーンアンテナ14を 深けることもできる。

また、木沢塩例においては、 仮切ガスを供給質 10を介してノズル1の虹前で供給しているが、波 段ガスはノズル1円又はノズル1の直接に供給し てプラズマと抜性させることもできる。特に紹小

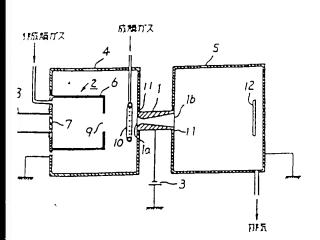
13: スロットアンテナ.

14: ホーンアンテナ・

出願人 キャノシ株式会社 化理人 盘 田 프

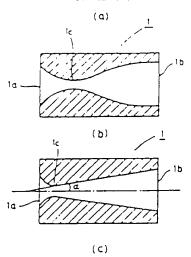


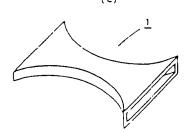
第1図



11M8862-120477 (5)

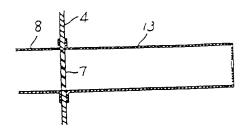
第2図



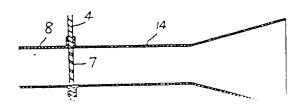


# 第3図

(a)



(b)



PTO 89-1110

Japanese Kokai Patent No. Sho 62[1987]-120477

FILM-FORMING DEVICE
Tohru Den et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE WASHINGTON, D.C. FEBRUARY 1989

Code: PTO 89-1110

# JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT JOURNAL

# KOKAI PATENT NO. SHO 62[1987]-120477

Int. Cl.<sup>4</sup>:

C 23 C 16/50

Sequence Nos. for Office Use:

6554-4K

Application No.:

Sho 60[1985]-257845

Application Date:

November 19, 1985

Publication Date:

June 1, 1987

No. of Inventions:

1 (Total of 5 pages)

Examination Request:

Not requested

# FILM-FORMING DEVICE

[Seimaku sochi]

Inventors:

Tohru Den et al.

Applicant:

Canon K.K.

[There are no amendments to this patent.]

### Claims

A film-forming device characterized by the fact that a device which forms plasma by microwaves which is used to form an electrical field between a nozzle is arranged at the upper flow

Code: PTO 89-1110

### JAPANESE PATENT OFFICE

### PATENT JOURNAL

KOKAI PATENT NO. SHO 62[1987]-120477

Int. Cl. 4:

C 23 C 16/50

Sequence Nos. for Office Use:

6554-4K

Application No.:

Sho 60[1985]-257845

Application Date:

November 19, 1985

Publication Date:

June 1, 1987

No. of Inventions:

1 (Total of 5 pages)

Examination Request:

Not requested

## FILM-FORMING DEVICE

[Seimaku sochi] -

Inventors:

Tohru Den et al.

Applicant:

Canon K.K.

[There are no amendments to this patent.]

### Claims

A film-forming device characterized by the fact that a device which forms plasma by microwaves which is used to form an electrical field between a nozzle is arranged at the upper flow

# Detailed explanation of the invention

Industrial application field

This invention pertains to a film-forming device which utilizes plasma formed by discharged microwaves; in further detail, this invention pertains to the improved utilization of the plasma and film-forming gas.

# Conventional technologies

According to a conventional film-forming device which utilizes plasma formed by discharged microwaves, a device which sends plasma formed by a plasma-forming device utilizing a hollow resonator to a film-forming chamber using an electromagnet, then contacts a film-forming gas with said plasma to form a film on a substrate in said chamber, is known.

Problems to be solved by the invention

However, according to the above-explained method of sending plasma with the electromagnet, it is difficult to sufficiently control the plasma domain which is sent out, and presents problems such as uneven contact being made with the film-forming gas. It is difficult to control the plasma format, for example, the density or type of ion or radical; control over the plasma according to the type of film-forming gas is also difficult.

Means to solve the problems

When a measure which may be used by this invention to solve the above-explained problems is explained in reference to Figure 1 showing one application example of this invention, it pertains to a film-forming device having plasma-generating device (2) which forms plasma by microwaves and forms an electrical field between nozzle (1) at the upper flow side of potential applicable nozzle (1) arranged at the flow passage.

### Action

The plasma formed by plasma generator (2) is drawn in the nozzle (1) direction by the electrical field formed between nozzle (1) which is installed at the lower flow side and said plasma generator (2). Because plasma is drawn in a limited direction such as toward the nozzle, it is easy to control the domain of said drawing. As a result, contact of the plasma and film-forming gas may also be easily achieved to enable a uniform contact with no waste.

On the one hand, by designing the voltage applied to nozzle (1) to be either positive or negative with DC power supply (3), or to alternately apply positive and negative voltage with AC power supply (3), it is possible to control the format of said plasma. It is also possible to accelerate said plasma formation by initiating a discharge between plasma-forming device (2) and nozzle (1).

Application examples

As shown in Figure 1, plasma chamber (4) and film-forming chamber (5) are connected via nozzle (1).

Within said plasma chamber, plasma-forming device (2) is arranged at the opposite position to flow inlet (1a) of nozzle (1). Plasma-forming device (2) used in this application example is a device equipped with hollow resonator (6) which forms plasma using an electrocyclotron resonance (ECR). Hollow resonator (6) is preferable providing that it meets the ECR conditions so it can provide efficient plasma formation.

At the back wall part of hollow resonator (6), for example, wave guide (8) is connected via microwave guide window (7) made of material, such as quartz, which allows transmission of microwaves. It is designed so that a non film-forming gas is supplied to hollow resonator (6). The non-film-forming gas referred to at this time is the gas which is converted to plasma by microwave discharge and refers to the gas which shows no film-forming capacity as is. More concretely, it refers to, for example, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, or Ar gas.

When said non-film-forming gas is supplied to hollow resonator (6) while microwaves are induced via microwave guide window (7), plasma may be formed in hollow resonator (6); this is drawn out of opening (9) arranged at the front panel.

Between opening (9) and flow inlet (1a) of nozzle (1) of hollow resonator (6), supply ring (10) which is used to supply the film-forming gas is arranged. Supply ring (10) is a ring-shaped pipe having many small holes; this is used to supply film-forming gas to the plasma which is drawn out of hollow resonator (5). The film-forming gas referred to at this time is

the gas which exhibits a film-forming capacity when activated; as such gas, for example, disilane gas may be mentioned.

Flow inlet (1a) of nozzle (1) opens to plasma chamber (4) and opens flow outlet (1b) to the film-forming chamber to connect both chambers (4) and (5). To this nozzle (1), power supply (3) is connected to form an electrical field between nozzle (1) and plasma-forming device (2). At each attachment region of plasma chamber (4) and film-forming chamber (5) of nozzle (1), insulating material (1) is installed for electrical insulation; on the other hand, plasma chamber (4) and film-forming chamber (5) are electrically grounded. Power supply (3) shown in the figure is of direct current; that positive voltage is applied to nozzle (1); however, it is also allowable to apply negative voltage to the nozzle, or power supply (3) may be of alternate current.

The plasma formed by plasma-forming device (2) is actively drawn toward the nozzle (1) direction by the electrical field created between above-explained nozzle (1) and plasma-forming device (2); a film-forming gas is supplied to this from supply ring (10). The film-forming gas supplied is activated when it comes in contact with plasma; at the same time, it is sprayed into film-forming chamber (5) via nozzle (1).

As for above-explained nozzle (1), although it may be of a parallel nozzle or a narrow-tip nozzle, as shown in Figure 2 with an enlarged view, it is preferable when it is of a nozzle having a reduced and enlarged bore. This nozzle having a reduced and enlarged bore is the nozzle designed to gradually reduce its aperture area from flow inlet (1a) to form neck region (1c), then its aperture area is again enlarged to form flow outlet (1b).

According to the above-explained nozzle having a reduced and enlarged bore, by adjusting pressure ratio  $P/P_{\gamma}$  of pressure  $P_{\gamma}$  of

plasma chamber (4) and pressure P of film-forming chamber (5), as well as ratio A/A' of open area A' of neck region (1c) and open area A of flow outlet (1b), it is possible to accelerate the flow rate of the film-forming gas which is activated and sprayed. When pressure ratio  $P/P_0$  of plasma chamber (4) and film-forming chamber (5) is greater than the critical pressure ratio, the outlet flow speed of the nozzle having a reduced and enlarged bore becomes slower than subsonic speed, and the film-forming gas is sprayed at reduced speed.

At this time, when the flow speed is identified as u [sic; possibly  $\mu$ ], and the speed of sound at that point as a, specific heat ratio  $\gamma$  of the flow assumes that the flow has an adiabatic expansion with compressive one-dimensional flow and Mache M derived by the flow is determined by the following equation based on pressure  $P_O$  of plasma chamber (4) and pressure  $P_O$  of plasma chamber (5); in particular, when  $P/P_O$  happens to be lower than the critical pressure, M becomes greater than 1:

$$M = \frac{u}{a} = \left[ \left( \frac{\rho_0}{P} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right] \frac{2}{\gamma - 1} \cdots (1)$$

When the local temperature is identified as T and the gas constant as R, speed of sound a may be derived by the following equation:

The open area of flow outlet (lb), open area A' of neck region (lc), and Mache M have the following relationship:

$$\frac{A}{27} * \frac{1}{M} \left[ \frac{2}{\gamma + 1} \left( 1 + \frac{\gamma - 1}{2} M \right) \right] \xrightarrow{\gamma_1} \dots (2)$$

As a result, it is possible to spray the film-forming gas at an appropriate expansion flow from a nozzle having a reduced and enlarged bore when open area ratio A/A' is determined according to Mache M derived by equation (1) based on pressure ratio  $P/P_0$  of pressure  $P_0$  of plasma chamber (4) and pressure  $P_0$  of film-forming chamber (5); or by adjusting  $P/P_0$  according to the M value determined by equation (2) based on A/A'. Flow speed u at this time may be derived from the following equation (3):

$$u = M \sqrt{\gamma R T} \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^{2}\right)^{\frac{1}{2}} \dots (3)$$

when the film-forming gas is sprayed in the above-explained appropriately expanded flow at ultrasonic speed in a set direction, said film-forming gas would immediately proceed straight while maintaining its spray-flow sectional plane in almost the same shape as that at the starting time of the spraying, forming a beam shape. By doing so, the film-forming gas may be sprayed out at ultrasonic speed while in a spatially independent state in a space within film-forming chamber (5) without any interference from the wall surface of film-forming chamber (5).

When a nozzle having a reduced and enlarged bore is used as nozzle (1), as shown in Figure 2 (a), it is preferable when the inner circumferential surface is set to be almost parallel to the center axis at the flow outlet (1b) position. This is to aid in achieving a parallel flow as best as possible because the flow direction of the film-forming gas which is sprayed is easily affected by the direction of inner circumferential surface of flow outlet (1b). However, as shown in Figure 2 (b), when angle  $\alpha$  (2) against the center axis of the inner circumferential

than 7°, or more preferably, less than 5°, it is difficult to initiate a peeling phenomenon, and because the film-forming gas flow which is sprayed is maintained in almost a uniform state, there is no particular need to set the flow parallel as explained above. When the forming of the parallel part explained above may be omitted, preparation of the nozzle having a reduced and enlarged bore becomes easy. When said nozzle having a reduced and enlarged bore is set as a rectangular shape as shown in Figure 2 (c), it is possible to spray the film-forming gas in a slit form.

As for the term "peeling phenomenon" referred to above, it indicates the phenomenon of nonuniform flow when protrusions and such are present within said nozzle having a reduced and enlarged bore forming a border layer between the inner surface of the nozzle having a reduced and enlarged bore and the flowing fluid; this phenomenon is more prominent when the fluid is sprayed at a higher speed. As for above-explained angle  $\alpha$  (2), in order to prevent this peeling phenomenon, it is preferable when it is held at a smaller rate in the case of a less accurate inner surface finish of said nozzle having a reduced and enlarged bore. inner surface of the nozzle having a reduced and enlarged bore is preferably higher than a 3 reverse-triangular-shaped marking, or more preferably, higher than 4 markings according to the surface finish accuracy specified by JIS B 0601. In particular, because the peeling phenomenon at the enlarged part of said nozzle having a reduced and enlarged bore significantly affects the film-forming gas flow afterwards, it is possible to achieve an easy preparation of said nozzle having a reduced and enlarged bore by focusing on this enlarged part. In order to prevent said peeling phenomenon, it is also necessary to provide a smooth curved surface of neck region (1c) so that the micro-coefficient

of the changes in the sectional area would not become infinite  $(\infty)$ .

As for the material for said nozzle having a reduced and enlarged bore, for example, besides iron, stainless steel, and other metals, synthetic resins such as acryl resin, polyvinyl chloride, polyethylene, polystyrene, or polypropylene, as well as ceramic material, quartz, or glass may be used. Selection of such material may be based on their non-reactivity with the active film-forming gas formed, the processability, and the gas-discharging properties in a vacuum system. It is possible to either plate or coat such material which does not easily allow adhesion or reaction with the active film-forming gas at the inner surface of said nozzle having a reduced and enlarged bore. As for its concrete example, coating with polyethylene fluoride may be mentioned.

The length of said partially reduced and enlarged nozzle (1) may be optionally determined according to the size of the device and such. The heat energy retained by the carrier gas and microfine particles are converted into kinetic energy when flowing through said nozzle having reduced and enlarged bore (1). In particular, when it is sprayed at ultrasonic speed, the heat energy becomes extremely small, and this may be held in a supercooled state. It is also possible to fix the energy of the activated film-forming gas to be sprayed utilizing the above-explained low-temperature state. In film-forming chamber (5), substrate (12) is arranged at the position opposite to flow outlet (1b) of nozzle (1). As a result, the activated film-forming gas which is sprayed from nozzle (1) collides against this substrate to form a film on said substrate (12). Said film-forming chamber (5) is exhausted by a vacuum pump and

such, and the excess gas or reaction gas is immediately exhausted.

When a nozzle having a reduced and expanded bore is used as nozzle (1) to adjust the relationship of pressure ratio  $P/P_0$  of pressure  $P_0$  of plasma chamber (4) and pressure P of film-forming chamber (5), as well as open area ratio A/A' of open area A' of neck region (1c) and open area A of flow outlet (1b) in an appropriate manner, the film-forming gas which is sprayed from nozzle (1) may be collided against substrate (12) in a beam form. As a result, it is easy to prevent from said film-forming gas scattering within film-forming chamber (5) to prevent any waste of the film-forming gas due to filmy adhesion to the inner surface of film-forming chamber (5).

As shown in Figure 3 (a), the plasma-forming device may be constructed of slot antenna (13) arranged at wave guide (8) via microwave guide window (7) to protrude slot antenna (13) into plasma chamber (4). As shown in Figure 3 (b), it is possible to arrange horn antenna (14) in the place of above-explained slot antenna (13).

According to this invention's application example, the film-forming gas is supplied via supply ring (10) immediately before nozzle (1); it is also possible to supply said film-forming gas either to nozzle (1) or immediately after nozzle (1) to allow contact with the plasma. In particular, when the film-forming gas is supplied to the nozzle having a reduced and expanded bore, it is preferable when said supplying position is located at an accelerating region between neck part (1c) and flow inlet (1a) so as not to disturb the flow.

### Effect of this invention

According to this invention, because it is possible to control the domain and format of the plasma drawn out of the plasma-forming device, it is possible to contact the film-forming gas with plasma in a uniform state suitable to provide a good film-forming state.

## Brief explanation of the figures

Figure 1 shows an explanatory view of one application example pertaining to this invention; Figures 2 (a) through (c) show format examples of nozzles having a reduced and expanded bore; Figures 3 (a) and (b) show other plasma-forming devices.

1: Nozzle, la: Flow outlet, lb: Flow inlet, lc: Neck region, 2: Plasma-forming device, 3: Power supply, 4: Plasma chamber, 5: Film-forming chamber, 6: Hollow resonator, 7: Microwave guide window, 8: Wave guide, 9: Opening, 10: Supply ring, ll: Insulating material, l2: Substrate, l3: Slot antenna, l4: Horn antenna

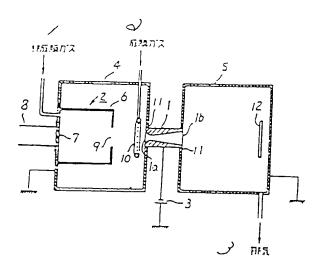


Figure 1.

Key: 1: Non film-forming gas
 2: Film-forming gas
 3: Exhaust

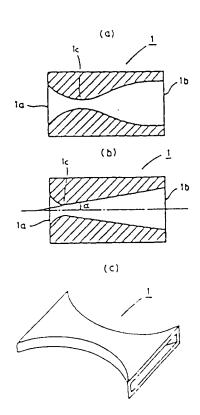


Figure 2.

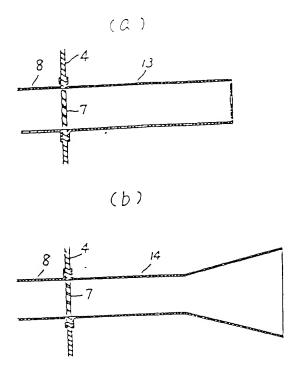


Figure 3.